

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08F 283/00, C08G 18/08, 18/36, C09D 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37518 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10080 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1999 (17.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 554.3 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): INGRISCH, Stefan [DE/DE]; Am Seefeld 4, D-83358 Seebruck (DE). MAIER, Alois [DE/DE]; Maderlechnerstrasse 7, D-84549 Engelsberg (DE). WOLFERTSTETTER, Franz [DE/DE]; Polsing 2, D-83349 Palling (DE). WINKELMANN, Herbert [DE/DE]; Bruck 3, D-84518 Garching (DE). KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, D-84558 Kirchweidach (DE). WEICHMANN, Josef [DE/DE]; Brandhub 2, D-84568 Pleiskirchen (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: SELF-CROSSLINKING POLYURETHANE POLYMER HYBRID DISPERSION (54) Bezeichnung: SELBSTVERNETZENDE POLYURETHAN-POLYMER-HYBRID-DISPERSION (57) Abstract <p>The invention relates to a self-crosslinking polyurethane polymer hybrid dispersion based on oxidatively drying polyols with a high degree of film hardness. The inventive dispersion is characterized in that it contains the reaction components: (A) 0.3 to 12 wt. % of an unsaturated fatty acid component which can be oxidatively dried; (B) 1.5 to 18 wt. % of a polyol component comprised of (i) 0.5 to 12 wt. % of a high molecular polyol component, (ii) 0.5 to 3.0 wt. % of a low molecular polyol component, (iii) 0.5 to 3.0 wt. % of a low molecular and anionically modifiable polyol component; (C) 3.5 to 16 wt. % of a polyisocyanate component; (D) 0 to 2 wt. % of a siccativ component; (E) 0 to 8 wt. % of a solvent component consisting of (i) at least one organic solvent which is inert with regard to polyisocyanates, and/or of (ii) a reactive diluting agent which is inert with regard to polyisocyanates; (F) 0.3 to 2.5 wt. % of a neutralizing agent component; (G) 0.1 to 1.5 wt. % of a chain lengthening component; (H) 5 to 45 wt. % of a monomer component; (I) 0.05 to 2 wt. % of an initiator component, and water as the remainder. The advantages of the inventive polyurethane polymer hybrid dispersion, such as a high degree of hardness while simultaneously having a high degree of flexibility of the fissure-free films, a good resistance to chemicals, a high degree of stability of the dispersion in a broad pH range, a good freezing/thawing stability, and the use of cost-efficient raw materials, are attained in a simplified synthesis pathway without supplementary chemical crosslinking, and simultaneously with a low content of an organic solvent (≤ 4 wt. %) and a good film formation at temperatures of $\geq +10$ °C.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird eine selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Polyolen mit hoher Filmhärte beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie die Umsetzungskomponenten (A) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente, (B) 1,5 bis 18 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus (i) 0,5 bis 12 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente, (ii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente, (iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente, (C) 3,5 bis 16 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente, (D) 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente, (E) 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente, bestehend aus (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel und/oder (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, (F) 0,3 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente, (G) 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente, (H) 5 bis 45 Gew.-% einer Monomer-Komponente, (I) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente, sowie als Rest Wasser enthält. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wie hohe Härte bei gleichzeitiger hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem weiten pH-Bereich, gute Gefrier/Auftau-Stabilität und der Einsatz kostengünstiger Rohstoffe werden in einem vereinfachten Syntheseweg ohne nachträgliche chemische Vernetzung bei zugleich niedrigem Gehalt an organischem Lösemittel (≤ 4 Gew.-%) und guter Verfilmung bei Temperaturen $\geq +10$ °C erzielt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Polyolen mit sehr hoher Filmhärte und guter Chemikalienbeständigkeit, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Bindemittel für
10 ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen.

Beschichtungssysteme auf Basis von wäßrigen Polyurethan-Dispersionen und Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen haben aufgrund ihrer guten
15 Eigenschaften wie Haftung auf unterschiedlichen Substraten, Abriebfestigkeit sowie Flexibilität und Zähigkeit in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung erlangt.

Für zahlreiche bauchemische Anwendungen, bei denen neben hoher Härte
20 auch eine gute Chemikalienresistenz gewünscht wird, ist eine Kombination von physikalischer und chemischer Trocknung interessant. Solche Eigenschaften weisen z.B. die Alkydharze auf. Alkydharze sind öl- bzw. fettsäuremodifizierte Polykondensate bzw. Polyester aus Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden und Polyalkoholen. Sie stellen aufgrund
25 ihrer breiten Variationsmöglichkeit hinsichtlich Aufbau und Zusammensetzung, aber auch in Bezug auf ihre universelle Anwendbarkeit, eine bedeutende Gruppe synthetischer Lackbindemittel dar.

Als Rohstoffe dienen natürliche Triglyceride (Öle, Fette) oder definierte
30 synthetische Fettsäuren. Das Eigenschaftsprofil der Alkydharze läßt sich durch die Art und Menge der enthaltenen langkettigen Fettsäuren bzw. Öle variieren. Je nach Grad der Ungesättigtheit unterscheidet man zwischen

- 2 -

trocknenden, halb-trocknenden und nicht-trocknenden Fettsäuren bzw. Ölen. Je nach Gehalt an Ölen unterscheidet man zwischen kurzöligen, mittelöligen und langöligen Alkydharzen.

5 Die Aushärtung von trocknenden Alkydharzen beruht auf einer intermolekularen Vernetzung der Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren. Diese Polymerisation wird durch Autooxidationsvorgänge eingeleitet (sog. Autoxypolymerisation). Zur katalytischen Beschleunigung der autoxidativen Trocknung und Filmbildung können den Alkydharzen
10 Aktiv- und Hilfstrockenstoffe bzw. Siccative zugesetzt werden, bei denen es sich im allgemeinen um Metallsalze organischer Säuren handelt.

Alkydharze können mit anderen Komponenten wie Polyisocyanaten, Polyolen, Phenolharzen, Epoxiden etc. zu Polyurethanalkydharzen umgesetzt
15 werden. Bei dieser Reaktion werden hydroxylgruppenhaltige, langölige Alkydharze mit Polyisocyanaten in geeigneten organischen Solventien umgesetzt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind. Diese lösemittelhaltigen Urethanalkyde sind insbesondere für hochwertige Beschichtungen, Grundierungen, Lacke, Versiegelungen geeignet und
20 zeichnen sich durch rasche Trocknung, hohe Härte, ausgezeichnete mechanische Widerstandsfähigkeit, sehr gute Abriebfestigkeit, hohe Wasserfestigkeit und verbesserte Chemikalienbeständigkeit aus.

Fettsäuremodifizierte, oxidativ trocknende Polyurethan-Dispersionen stellen
25 synergistische Kombinationen aus Alkydharzen und Polyurethanharzen dar, die das exzellente Eigenschaftsprofil beider Typen von Polymeren in sich vereinigen. Diese selbstvernetzenden wäßrigen Polyurethan-Dispersionen können lösemittelfrei (zero VOC) oder lösemittelarm (low VOC) hergestellt werden und sind demgemäß deutlich umweltfreundlicher als konventionelle
30 lösemittelhaltige Urethanalkyde.

Die Herstellung von wäßrigen Polyurethanen ist seit vielen Jahren bekannt und wird in einer großen Zahl von Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E 20, Teil I, S. 1659-1681; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 1981, 9, 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal Of Coated Fabrics 1986, 16, 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 1990, 3 (Waterborne Coat.), 179-98.

Die im Vergleich zu Polyurethan-Dispersionen kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen eignen sich insbesondere zur Lackierung, Beschichtung, Versiegelung und Verklebung der Oberflächen von metallischen und mineralischen Substraten sowie von Holzwerkstoffen und Kunststoffen.

Die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen stellen synergistische Kombinationen aus reinen Polyurethan-Dispersionen und reinen Kunststoff-Dispersionen dar, deren Eigenschaftsprofil durch ein einfaches Abmischen der beiden Typen von Dispersionen nicht erreicht werden kann. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen basieren auf sich durchdringenden Netzwerken aus Polyurethan-Polymeren und Acrylat-Polymeren, die sowohl physikalisch als auch chemisch miteinander verknüpft sein können. Dieser Typ von Dispersionen erfordert spezielle Synthesemethoden.

Fettsäuremodifizierte, oxidativ trocknende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen werden in einer Polyurethan-Dispersion als Matrix durch eine Art Emulsionspolymerisation von Acrylat- und Styrolderivaten modifiziert. Dadurch lassen sich die exzellenten Eigenschaften einer oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersion mit dem Kostenvorteil einer Kunststoffdispersion synergistisch kombinieren.

Reine Polyurethan-Dispersionen sind für zahlreiche bauchemische Anwendungen zu teuer. Daher werden in den Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen die vorteilhaften Eigenschaften der reinen Polyurethan-

- 4 -

Dispersionen mit dem Kostenvorteil der reinen Kunststoff-Dispersionen vereint. Aus diesen Gründen gewinnen die kostengünstigeren Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen gegenüber herkömmlichen Polyurethan-Dispersionen in bauchemischen Anwendungen immer mehr an Bedeutung.

5

Auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender und zukünftiger Emissionsrichtlinien wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von wasserbasierenden Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit einem möglichst geringen Gehalt an flüchtigen organischen
10 Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds) unternommen. Diese lösemittelarmen (low VOC) oder lösemittelfreien (zero VOC) Produkte bieten sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile und entsprechen in ihrer Performance und ihren Materialeigenschaften bereits weitgehend konventionellen Polyurethan-Systemen.

15

In der Bauchemie werden aus Kostengründen insbesondere selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit sehr hoher Härte und guter Chemikalienresistenz gewünscht, die mit Hilfe von rationellen und zugleich universellen Herstellungsverfahren zugänglich
20 gemacht werden können.

Die aus der einschlägigen Patentliteratur bekannten Hybrid-Systeme weisen noch eine Reihe von Nachteilen auf, die einen Ersatz von Polyurethan-Dispersionen in bestimmten Anwendungsgebieten einschränken.

25

So sind bekannte Herstellungsverfahren von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie z.B. in den Schriften EP 0 649 865 A1, EP 0 657 483 A1, EP 0 742 239 A1 und US 5,521,246 beschrieben, sind bezüglich der synthetischen Verfahrensweise sehr aufwendig.

30

Aus der Patentanmeldung EP 0 649 865 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem während der Polyol-Isocyanatreaktion ein Teil der Acrylat-Komponente

- 5 -

zur Prepolymer-Lösung gegeben wird. Der zweite Teil der Acrylat-Komponente wird zu einem späteren Zeitpunkt zudosiert und der letzte Teil vor der Dispergierung zur Prepolymer-Lösung zugegeben.

5 Gemäß der Patentanmeldung EP 0 657 483 A1 wird die Acrylat-Komponente in mehreren Schritten bereits während der Polyurethan-Prepolymer-synthese bei 70°C zudosiert. Dem Polyurethan-Acrylat-Prepolymer wird dann vor der Dispergierung in Wasser nochmals ein Teil der Acrylat-Komponente zugefügt und die Initiator-Komponente anschließend
10 bei 80°C in organischem Lösemittel gelöst oder in Substanz zugegeben.

Die US-Patentschrift 5,521,246 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem die Acrylat-Komponente ebenfalls während der Polyurethan-Prepolymersynthese bei 75°C schrittweise zugegeben wird. Nach der
15 Neutralisation bei 25°C und der Dispergierung in Wasser wird die Initiator-Komponente, gelöst in N-Methylpyrrolidon, zugeführt. Anschließend erst erfolgt die Kettenverlängerung mit Ethylendiamin und der letzte Teil der Acrylat-Komponente wird zur Dispersion zugegeben. Die Polymerisation wird für 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 65°C durchgeführt.
20 Veröffentlichungen zur Polymerisation von Acrylaten mit 2,2'-Azoisobutyronitril belegen jedoch, daß diese Bedingungen für eine vollständige Monomerumsetzung unzureichend sind.

Wie in EP 0 742 239 A1 und EP 0 668 300 A1 offenbart, sind oft
25 zusätzliche Emulgatoren (Surfactants) notwendig, um eine ausreichende Stabilität der Polyurethan-Mizellen während der Polymerisation zu gewährleisten.

Hohe Filmhärten von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wie in den
30 Druckschriften EP 0 657 483 A1 und EP 0 668 300 A1 beschrieben, werden bisher entweder durch komplizierte Syntheseverfahren oder durch chemische Nachvernetzung der Dispersionen mit entsprechenden

Reagenzien erzielt oder, wie in WO 93/24551 beschrieben, durch
fettsäuremodifizierte Polyesterpolyole. Aus der EP 0 745 625 A1 ist z.B.
eine Polyurethan-Dispersion bekannt, bei der Bis-Aldimine, die im
Gleichgewicht mit den entsprechenden Bis-Enaminen stehen, über
5 Aminogruppen in Polyurethan-Prepolymere eingebaut werden, wodurch die
Härte der resultierenden Polyurethan-Dispersionen erhöht wird. Hohe Härten
werden in den genannten Patenten zudem oft nur mit Hybrid-Dispersionen
erzielt, die aufgrund ihrer aufwendigen Synthese relativ große Mengen
organischer Lösemittel (≥ 10 Gew.-%) enthalten und eine
10 Mindestfilmbildetemperatur von $\geq 20^\circ\text{C}$ aufweisen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, eine selbstvernetzende oxidativ
trocknende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte und
guter Chemikalienresistenz zu entwickeln, welche die genannten Nachteile
15 des Standes der Technik nicht aufweist und zugleich auf einem einfachen
Syntheseweg kostengünstig hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine
selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher
20 Filmhärte bereitgestellt wird, die erhältlich ist durch Reaktion der
nachfolgend genannten Umsetzungskomponenten (A) bis (I). Die Dispersion
enthält somit als Umsetzungskomponenten

- (A) eine zur oxidativen Trocknung befähigte ungesättigte Fettsäure-
Komponente mit mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten
25 reaktiven Hydroxylgruppen,
- (B) eine Polyol-Komponente bestehend aus
 - (i) einem hochmolekularen Polyol mit mindestens zwei gegenüber
Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer
Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,
 - 30 (ii) einem niedermolekularen Polyol mit mindestens zwei
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und
einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,

- 7 -

- (iii) einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppe und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
- (C) eine Polyisocyanat-Komponente,
- (D) gegebenenfalls eine Siccativ-Komponente,
- (E) gegebenenfalls eine Lösemittel-Komponente bestehend aus
- (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel und/oder
- (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (F) eine Neutralisations-Komponente bestehend aus mindestens einer anorganischen oder organischen Base,
- (G) eine Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,
- (H) eine Monomer-Komponente bestehend aus mindestens einem Monomer mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (I) eine radikalische Initiator-Komponente
- sowie als Rest Wasser enthält.

25

Bevorzugt enthält die Dispersion die Umsetzungskomponenten

- (A) 0,3 bis 12 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente bestehend aus mindestens einem ungesättigten Fettsäurederivat bzw. Fettsäureepoxyester mit mindestens
- zwei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen,
- (B) 1,5 bis 18 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus

30

- 8 -

- (i) 0,5 bis 12 Gew.-% eines hochmolekularen Polyols mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,
- 5 (ii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,
- (iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols mit zwei oder mehr gegenüber
- 10 Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen sowie einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen und einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
- (C) 3,5 bis 16 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente bestehend aus einem oder mehreren Polyisocyanaten, Polyisocyanat-Homologen oder
- 15 Polyisocyanat-Derivaten mit zwei oder mehr aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanatgruppen,
- (D) 0 bis 2 Gew.-% einer Siccativ-Komponente bestehend aus mindestens einem wasseremulgierbaren Aktiv- oder Hilfstrockenstoff,
- (E) 0 bis 8 Gew.-% einer Lösemittel-Komponente bestehend aus
- 20 (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Lösemittel, das nach der Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in dieser verbleiben oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt werden kann, und/oder
- 25 (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (F) 0,3 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente bestehend aus
- 30 mindestens einer anorganischen oder organischen Base,

- 9 -

- (G) 0,1 bis 1,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus einem oder mehreren Polyaminen mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,
- 5 (H) 5 bis 45 Gew.-% einer Monomer-Komponente bestehend aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen,
- (I) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der vorzugsweise bei einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120 °C eine
- 10 Halbwertszeit von einer Stunde aufweist, sowie als Rest Wasser enthält.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße oxidativ trocknende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion sehr gute

15 anwendungstechnische Eigenschaften wie hohe Filmhärte und Chemikalienresistenz sowie eine ausgezeichnete Stabilität der Dispersion und Gefrier-/Auftaustabilität besitzt.

Die zur oxidativen Trocknung befähigte Fettsäure-Komponente (A) zum

20 Aufbau der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit einem Anteil von vorzugsweise 0,3 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem ungesättigten Fettsäurederivat mit zwei oder mehr, z.B. drei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen,

25 erhältlich aus ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen und/oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit zwei oder mehr, z.B. drei gegenüber Fettsäuren reaktiven Epoxidgruppen. Diese Fettsäurederivate bzw. Fettsäureepoxyester werden bspw. durch stöchiometrische Umsetzung von maximal dreifach ungesättigten Fettsäuren mit einer Iodzahl von 170

30 bis 190 $\text{g I}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$ und aliphatischen und/oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit einer Epoxidzahl $> 0,5 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ bei Temperaturen von mindestens 140 °C unter Katalyse mit

- 10 -

Tetraalkylammoniumhalogeniden erhalten. Bei dieser Umsetzung bzw. Additionsreaktion reagieren die Carboxylgruppen der ungesättigten Fettsäuren mit den Epoxidgruppen der Epoxidharze unter Bildung von fettsäuremodifizierten und niedermolekularen Polyolen. Die Komponente (A) besitzt vorzugsweise eine Iodzahl von 100 bis 150 g I₂·(100g)⁻¹, eine Hydroxylzahl von 120 bis 150 mg KOH·g⁻¹, eine Säurezahl von 1 bis 5 mg KOH·g⁻¹ und eine Viskosität von 2 500 bis 25 000 mPa·s (20 °C).

Die Bezeichnung "ungesättigte Fettsäuren" bezieht sich vorzugsweise auf handelsübliche Gemische aus überwiegend mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die durch Verseifung und Raffination aus trocknenden Ölen gewonnen werden können. Trocknende Öle stellen natürlich vorkommende Fette und Öle dar, die einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren im Triglyceridverbund aufweisen. Ein hohes Trocknungsvermögen gewährleisten ungesättigte Fettsäuren mit einem hohen Anteil an Monocarbonsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen und 2 oder 3 Doppelbindungen pro Molekül, wie Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure). Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Leinölfettsäure, Conophorölfettsäure, Lallémantiaölfettsäure, Stillingiaölfettsäure, Sojaölfettsäure, Safflorölfettsäure, Konjufenfettsäuren, Ricinenfettsäuren, bevorzugt jedoch Leinölfettsäure mit einer Säure-Zahl von 198 bis 202 mg KOH·g⁻¹ und einer Iodzahl von 170 bis 190 g I₂·(100g)⁻¹. Alternativ können auch synthetische ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäuregemische eingesetzt werden.

Epoxidharze bzw. Polyepoxide werden durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Polyalkoholen oder Polyaminen mit aktiven Wasserstoffatomen oder durch Epoxidierung von ungesättigten Verbindungen erhalten. Geeignete Polyepoxide sind beispielsweise die durch Umsetzung mit Epichlorhydrin erhaltenen polyfunktionellen Glycidyl-derivate von 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Phenol-

- 11 -

Formaldehyd-Kondensate vom Novolak-Typ, 1,4-Butandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), Aminobenzol, 4-Amino-phenol, 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin (Isocyanursäure). Unter Glycidylderivaten werden dabei Epoxidharze bzw. Polyepoxide
5 verstanden. Bevorzugt werden Polyepoxide mit einer Epoxidzahl größer als $0,5 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ eingesetzt.

Besonders geeignet sind Polyepoxide auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F wie Bisphenol-A-diglycidylether und Bisphenol-F-diglycidylether für
10 oxidativ trocknende Diole sowie Polyepoxide auf Basis von 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin wie Isocyanursäure-tris-(2,3-epoxypropyl)-ester bzw. 1,3,5-Tris-(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-trihydrotriazin-2,4,6-trion für oxidativ trocknende Triole. Die Chemie der Epoxidharze wird in dem Handbuch
15 "Chemistry And Technology Of Epoxy Resins" von B. Ellis (Editor), Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993 im Detail beschrieben. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente (A) ein Addukt aus Leinölfettsäure und Bisphenol-A-diglycidylether verwendet.

20 Die Polykomponente (B) zum Aufbau der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit einem Anteil von vorzugsweise 1,5 bis 18 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus den drei Einzelkomponenten (B) (i), (B) (ii) und (B) (iii).

25 Die Komponente (B) (i) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer mittleren
30 Molmasse (Zahlenmittel M_n) von 500 bis 4 000 Dalton. Dabei kann es sich um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische und/oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere,

Telechele oder Epoxidharze oder Gemische daraus handeln. Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid oder durch Polyaddition an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole (z.B. Voranol-Typen der Fa. Dow), gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane (z.B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Aliphatische und/oder aromatische Polyester-Polyole werden durch Polykondensationsreaktion und/oder Polyadditionsreaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,6-Hexandiol (1,6-Hexamethylenglykol) und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol) sowie 1,6-Hexandisäure (Adipinsäure) und 1,3-Benzoldicarbonsäure (Isophthalsäure) (z.B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) eingesetzt werden. Polycaprolactone (z.B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interlox) und Polycarbonate (z.B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw. Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -Caprolacton, an Starterverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyestern, Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechele oder Epoxidharze. Bei den Makromonomeren und Telechelen handelt es sich um Polyhydroxyolefine, wie bspw., α - ω -Dihydroxypolybutadiene, α - β -Dihydroxy(meth)acrylsäureester, α - ω -

Dihydroxy(meth)acrylsäureester oder α - ω -Dihydroxypolysiloxane. Bei den Epoxidharzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Bisphenol-A-diglycidethers (BADGE). Bevorzugt werden lineare difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel M_n) von 1 000 bis 4 000 Dalton und insbesondere 1000 bis 3000 Dalton. Besonders bevorzugt werden difunktionelle lineare Polyesterpolyole auf Basis von Adipinsäure, 1,4-Butylenglykol und Ethylenglykol eingesetzt.

Die Komponente (B) (ii) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können bspw. 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,2-Propandiol (1,2-Propylenglykol), 1,3-Propandiol (1,3-Propylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,6-Hexandiol (1,6-Hexamethylenglykol), 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol (Trimethylolpropan), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Pentaerythrit) eingesetzt werden. Bevorzugt werden 1,4-Butylenglykol oder 1,4-Butylenglykol in Kombination mit Trimethylolpropan eingesetzt.

Die Komponente (B) (iii) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppen, die in Gegenwart von Basen ganz

oder teilweise in Carboxylatgruppen überführt werden können. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole mit einer Molekularmasse von 100 bis 200 Dalton können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolessigsäure), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolpropionsäure), 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolbuttersäure), 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolvaleriansäure), Citronensäure, Weinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren eingesetzt und besonders bevorzugt 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure (Dimethylolpropionsäure) (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

Die Polyisocyanat-Komponente (C) mit einem Anteil von vorzugsweise 3,5 bis 16 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanatderivat oder Polyisocyanathomologen mit zwei oder mehrere aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanatgruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethanchemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomerengemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-,

Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- oder Urethangruppen aufweisende
Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Restgehalt an monomeren
Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum
reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate
5 eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von
"Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI)
zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den
aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden
Polyisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität
10 bevorzugt. Insbesondere wird Isophorondiisocyanat bzw. 1-Isocyanato-5-
isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. dessen technische
Isomerengemische eingesetzt.

Die fakultativ vorhandene Siccativ-Komponente (D) mit einem Anteil von
15 vorzugsweise bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der
Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus wasseremulgierbaren Aktiv-
und Hilfstrockenstoffen oder Gemischen davon. Bei diesen Siccativen bzw.
Trockenstoffen handelt es sich in der Regel um organometallische und in
aliphatischen oder aromatischen Solventien lösliche Metallseifen oder um
20 konventionelle Metallsalze mit Metallen der Elemente aus der II. bis IV.
Hauptgruppe bzw. II., IV., VII und VIII. Nebengruppe bzw. der Seltenen
Erden des Periodensystems. Die Metallsalze bestehen bevorzugt aus
anorganischen Metall-halogeniden (F, Cl, Br, I), -nitrat, -sulfonat, -
formiat, -acetat, -oxosalzen. Geeignete, katalytisch wirksame Metalle
25 sind: Aluminium, Barium, Blei, Calcium, Cer und Seltene Erden allgemein,
Eisen, Kobalt, Mangan, Quecksilber, Zink, Zirkon, Kupfer, Magnesium und
Nickel. Bei den Metallseifen bestehen die "Metallträger" (= Carboxylat-
Anionen) vorwiegend aus Monocarbonsäuren. Die Metallseifen können
hierbei "Neutrale Seifen", "Saure Seifen", "Basische Seifen" oder
30 "Organische Komplex- bzw. Mischseifen" sein. Trockenstoffe als
Katalysatoren beschleunigen den Zerfall der in Anwesenheit von Sauerstoff
intermediär gebildeten Peroxide und damit die oxidative Trocknung bzw.

Vernetzung. Aktivtrockenstoffe basieren auf Metallen mit mehreren Oxidationsstufen, die Redoxreaktionen zugänglich sind, wie z.B. Kobalt, Mangan. Hilfstrockenstoffe haben nur in Kombination mit Aktivtrockenstoffen eine trocknungsfördernde Wirkung und basieren auf Metallen mit nur einer Oxidationsstufe, wie z.B. Barium, Calcium, Zink. Bevorzugt werden wasseremulgierbare Aktiv- und Hilfstrockenstoffe oder wasseremulgierbare Kombinationstrockner eingesetzt, wie z. B. Trockner auf Basis von Kobalt, Mangan, Barium, Zink, Calcium.

Die fakultativ vorhandene Lösemittel-Komponente (E) (i) mit einem Anteil von vorzugsweise bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und vorzugsweise mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleiben oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt werden kann. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende und hydrophile organische Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt wird ein hochsiedendes und hydrophiles Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon eingesetzt, das nach der Herstellung in der Dispersion verbleibt und als Koaleszenzhilfsmittel fungieren kann.

Die fakultativ vorhandene Lösemittel-Komponente (E) (ii) mit einem Anteil von vorzugsweise bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser ist aus mindestens einem, gegenüber Polyisocyanaten inerten Reaktivverdünner, zusammengesetzt, bestehend aus mindestens einer gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen Verbindung (wie z. B. Polyethylenglykol), die eine oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen enthält. Geeignete Solventien sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methoxypolyethylen-glykolmethacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Methylmethacrylat, n-

Butylacrylat, Methylacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, oder Polyethylenglykolmethylvinylether, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden Methoxypolyethylenglykolmethacrylate mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten und Methacrylate eingesetzt.

Die Neutralisations-Komponente (F) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,3 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus einer oder mehreren anorganischen und/oder organischen Base(n), die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxylgruppen, insbesondere von Komponente (B)(iii) dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Dimethylisopropanolamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethanolamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

Mit der Neutralisations-Komponente (F) mit einem Anteil von 0,3 bis 2,5 Gew.-% wird vor und/oder während der Dispergierung eine direkte und/oder indirekte Neutralisation, d.h. eine anionische Modifizierung der Polyurethan-Prepolymere vorgenommen. Bei der Neutralisation werden aus den Carboxylgruppen Carboxylatgruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung der Polyurethan-Dispersion und Polyurethan-Basis-Dispersion und der daraus hergestellten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion dienen.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraetylenpentamin,

- 18 -

Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethyldiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere 1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin) eingesetzt. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Mizellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekularmasse. Die reaktiven Isocyanatgruppen reagieren dabei mit der Kettenverlängerungs-Komponente wesentlich rascher als mit Wasser. Die Isocyanatgruppen der Polyurethan-Prepolymere werden dabei in Harnstoffgruppen überführt. Im Anschluß werden eventuell noch vorhandene freie Isocyanatgruppen mit Wasser vollständig kettenverlängert. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (G) 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere ca. 50 Gew.-%, an Dispergiermedium (Wasser).

Der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zunächst hergestellten Polyurethan-Basis-Dispersion. Die Mizellen des Polyurethan-Polymers besitzen eine bevorzugte mittlere Teilchengröße von 50 bis 500 nm, insbesondere 100 bis 200 nm. Außerdem weist das Polyurethan-Polymer eine mittlere Molmasse von vorzugsweise 25 000 bis 100 000 Dalton auf.

Die Monomerkomponente (H) mit einem Anteil von vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus einem oder mehreren Monomeren mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Geeignete Monomere sind beispielsweise Derivate der Acrylsäure wie Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Methacrylnitril, Methacrylamid, Methylmethacrylat,

Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, i-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethyltriglykoldimethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Methacrylsäureanhydrid, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol-400-dimethacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Acrylsäure, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Acrylamid, N-Butoxymethylmethacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS), Methoxypolyethylenglykoldimethacrylate, Methoxypolyethylenglykolacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate oder Styrol-Derivate wie Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol. Bevorzugt werden Acrylsäure (Propensäure) und deren Derivate und/oder Methacrylsäure (2-Methylpropensäure) und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate verwendet. Vorzugsweise werden Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-% Methylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 bis 20 Gew.-% an weiteren Monomeren, besonders bevorzugt Kombinationen aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol, eingesetzt.

25

Die Initiatorkomponente (I) mit einem Anteil von vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (I) mit Wasser besteht aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, der vorzugsweise bei einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist, d.h. innerhalb des Bereichs von 40 bis 120°C existiert eine Temperatur, bei der der verwendete Initiator zu 50% zerfällt. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise

30

- 20 -

Peroxidinitiatoren wie Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert. Amylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxyneodecanoat, tert. Butylperoxypivalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert. Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Amylperoxybenzoat, tert. Butylperoxybenzoat, Persulfat-Initiatoren wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-cyclopropylpropionitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril). Bevorzugt werden Radikal-Initiatoren mit einer oder mehreren Azo- oder Peroxogruppen, die bei einer Zerfallstemperatur von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, eingesetzt. Besonders bevorzugt wird 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) bzw. 2,2'-Azoisobutyronitril eingesetzt.

Der Feststoffgehalt in der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion beträgt 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der reinen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion. Hierbei liegt das Verhältnis der anteiligen Festkörpergehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz insbesondere bei 20 bis 80 zu 80 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 bis 60 zu 60 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt bei ca. 50 zu 50 Gew.-%.

Die mittleren Partikelgrößen der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers betragen vorzugsweise 50 bis 500 nm, insbesondere 50 bis 250 nm. Das Polyurethan-Hybrid-Polymer besitzt eine bevorzugte mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionsstufe (a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird, wobei

- 21 -

- (a1) die Fettsäurekomponente (A), die Polyol-Komponenten (B)(i), (B)(ii) und (B)(iii) mit der Polyisocyanat-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart einer Siccativ-Komponente (D) sowie einer Lösemittel-Komponente (E) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,
- (a2) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) mit dem Dispergiermedium und der Neutralisations-Komponente (F) vermischt wird und anschließend
- (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit der Kettenverlängerungs-Komponente (G) umgesetzt wird, und dann in der Reaktionsstufe (b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem
- (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus der Monomer-Komponente (H) und der Initiator-Komponente (I) versetzt wird und anschließend
- (b2) durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion wird unter Anwendung der in der Polyurethanchemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe (a) eine Polyurethan-Basis-Dispersion mit Hilfe eines Prepolymer-Mixing-Prozess hergestellt. Dazu werden im Verfahrensschritt (a1) vorzugsweise 0,3 bis 12 Gew.-% der zur oxidativen Trocknung befähigten Fettsäure-Komponente (A), vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-% der höhermolekularen Polyol-Komponente (B) (i), vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (B) (ii) sowie vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (B) (iii) mit vorzugsweise 3,5 bis 16 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 2 Gew.-% der Siccativ-Komponente (D) und gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 8 Gew.-% der Lösemittel-Komponente (E) bei einer Temperatur von

- 22 -

vorzugsweise 60 bis 120 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C, zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt. Hierbei beträgt das NCO/OH - Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) und (C) vorzugsweise 1,2 bis 2,0, besonders bevorzugt 1,4 bis 1,8. Das Polyurethan-Prepolymer kann
5 gegebenenfalls in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators hergestellt werden.

Das erhaltene Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) wird im
10 Verfahrensschritt (a2) mit dem Dispergiermedium und der Neutralisations-Komponente (F) vermischt. Für eine indirekte Neutralisation wird das Prepolymer vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 60 °C, insbesondere 40 bis 50 °C, in das Dispergiermedium Wasser überführt, das vorzugsweise 0,3 bis 2,5 Gew.-% der zur Neutralisation erforderlichen
15 Komponente (F) enthält. Im Falle einer direkten Neutralisation kann die Neutralisations-Komponente (F) bereits nach Reaktionsstufe (a1) in das Polyurethan-Prepolymer eingeührt werden. Die Neutralisations-Komponente wird vorzugsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des
20 Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 90 und 100 Equivalent-%, liegt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, die Siccativ-Komponente (D) erst in Reaktionsstufe (a2) im Dispergiermedium vorzulegen.

25 Anschließend wird in der Verfahrensstufe (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.-% der zur Kettenverlängerung erforderlichen Kettenverlängerungs-Komponente (G), die vorzugsweise in gelöster Form vorliegt, z.B. gelöst in vor der Zugabe entnommenen Anteilen des Dispergiermediums, bei Temperaturen von
30 vorzugsweise 20 bis 60 °C, insbesondere 30 bis 50 °C, umgesetzt, wobei die Komponente (G) vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% an Dispergiermedium enthält. Die Kettenverlängerungs-Komponente

(G) wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, insbesondere bei 60 bis 90 Equivalent-%, liegt.

5

Die im Verfahrensschritt (a3) erhaltene Polyurethan-Basis-Dispersion dient sodann zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in Stufe (b). Dabei wird im Verfahrensschritt (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% der Monomer-Komponente (H) und vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% der Initiator-Komponente (I) bei einer Temperatur von vorzugsweise 15 bis 35 °C, insbesondere 20 bis 30 °C, versetzt. Anschließend wird im Verfahrensschritt (b2) die Dispersion erwärmt und durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt. Die Durchführung der Reaktionsstufe (b2) erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur, die innerhalb eines Bereichs von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ bezogen auf die Temperatur liegt, bei der die Komponente (I) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist. Bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril bzw. 2,2'-Azobis(2-methyl-propionitril) als Komponente (I) wird die Reaktionsstufe (b2) vorzugsweise bei einer Temperatur von $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (H) und (I) im Bereich von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008 mol-%, eingestellt. Nach beendeter Polymerisation wird die fertige Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion abgekühlt und filtriert.

25

Der Vorteil dieser Herstellungsmethode liegt darin, daß Monomere und Initiator zusammen bei Raumtemperatur zugegeben werden können und daß für deren Stabilisierung in der Polyurethan-Dispersion keinerlei zusätzliche Emulgatoren (Surfactants) notwendig sind. Die Ladungsdichte der Polyurethan-Mizellen ist ausreichend groß, um die Polymerisation der

30

- 24 -

Monomere innerhalb der Mizellen ohne Emulgatoren - allein durch deren Stabilität - zu gewährleisten. Die Stabilität der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Mizellen bleibt auch nach vollendeter Polymerisation über einen langen Zeitraum ohne weitere stabilisierende Zusätze erhalten. Erfahrungsgemäß werden bei Verwendung des Prepolymer-Mixing-Prozess geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet, die in der Polyurethan-Dispersion nicht ausreichend stabilisiert werden und somit in Form von feinen Nadeln sedimentieren. Diese Nebenprodukte müssen über feine Filter aufwendig von der Dispersion abgetrennt werden. Eine Verdünnung des Kettenverlängerungsmittels mit Teilen des Dispergiermediums konnte diesen Effekt überraschenderweise vollständig zurückdrängen.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion ist im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Produkten verfahrenstechnisch weniger aufwendig, von der Stoffzusammensetzung viel unkomplizierter aufgebaut und stellt somit ein kostengünstiges Bindemittel für bauchemische Anwendungen dar, das in seiner Performance und seinen Materialeigenschaften kommerziell verfügbare Produkte erreicht oder übertrifft.

Die Filmhärte der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen ist wesentlich größer, als die der entsprechenden nicht fettsäuremodifizierten Hybrid-Dispersionen. Auch die Vergilbungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen ist gegenüber kommerziellen fettsäuremodifizierten Polyurethan-Dispersionen deutlich besser, da bereits geringe Mengen der Fettsäurekomponente das verbesserte Eigenschaftsprofil bewirken.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion eignet sich hervorragend als Bindemittel für ein- oder zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen

- 25 -

Baustoffen, wie z. B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, wie hohe Härte bei gleichzeitig hoher Flexibilität der rißfreien Filme, gute Chemikalienresistenz, große Stabilität der Dispersion in einem weiten pH-Bereich, gute Gefrier-/Auftaustabilität und der Einsatz kostengünstiger Rohstoffe, werden in einem vereinfachten Syntheseweg, ohne nachträgliche chemische Vernetzung, bei zugleich niedrigem Gehalt an organischem Lösemittel (≤ 4 Gew.-%) und guter Verfilmung bei Temperaturen $\geq +10^{\circ}\text{C}$ erzielt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Herstellung der Polyurethan-Basis-Dispersionen

Standardbeschreibung für alle Polyurethan-Basis-Dispersionen (Varianten A bis F):

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffdeckung wurde Isophorondiisocyanat vorgelegt und mit der halben Menge eines vorgefertigten Polyol-Gemisches, bestehend aus einem Polyester-Polyol (Handelsname: B 42H der Fa. Poliolchimica), einem fettsäuremodifizierten Diol (Kondensat aus Bisphenol-A-diglycidylether und Leinölfettsäure), 1,4-Butandiol (Fa. Aldrich), Dimethylolpropionsäure (Handelsname: DMPA[®] der Fa. Mallinckrodt) und N-Methylpyrrolidon (Fa. Aldrich), versetzt. Die Mischung wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 - 90°C bis zum Abklingen der Exothermie gerührt. Nach der Zugabe der zweiten Hälfte des Polyol-Gemisches wurde unter Stickstoffdeckung bei 80 - 90°C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt

- 26 -

erreicht wurde ($\text{NCO/OH} = 1,40$). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Gegebenenfalls wurde nun ein Gemisch aus Trocknungshilfsstoffen (Siccative) bei 60°C in das Prepolymer eingerührt. Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in ein Gemisch aus demineralisiertem Wasser und Triethylamin (100 mol %) (indirekte Neutralisation) dispergiert. Zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion wurde mit einem Gemisch (1:1 Gew.-%) aus Ethylendiamin (70 Equivalent-%) und

nte 1 F
,00 g
,00 g
,00 g
,00 g
,00 g
,00 g
3,60 g
ja
06 g
175 g
58 g
1,40
0,00 g
0,00 g
1,24 g
,43 g
,43 g

Tabelle 1 Fortsetzung

	Variante 1A	Variante 1B	Variante 1C	Variante 1D	Variante 1E	Variante 1F
NCO-Gehalt Theorie /Gefunden	4,00/3,95	4,08/4,14	4,16/3,24	4,00/3,79	4,08/3,99	4,16/4,33
Aussehen	milchig	milchig	milchig	milchig	milchig	milchig
Feststoffgehalt	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,6 Gew.-%	31,5 Gew.-%	31,5 Gew.-%
pH-Wert	7,20	7,15	7,30	7,20	7,25	7,15
Härte nach König (nach 7 Tagen) gemäß DIN 53 157	135 s	161 s	179 s	137 s	163 s	180 s

5

10

Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit hoher Filmhärte

5 Für die Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wurde jeweils eine der unter Beispiel 1 vorgestellten Polyurethan-Dispersionen (Varianten A bis F) als Matrix für die Emulsionspolymerisation der olefinischen Monomere verwendet.

1,7	F	00 g	00 g	mL	0 g	70 g	13 g		g weiß	0	3,4	05	12 s
-----	---	------	------	----	-----	------	------	--	--------	---	-----	----	------

Ansprüche

1. Selbstvernetzende Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion auf Basis
5 von oxidativ trocknenden Polyolen mit hoher Filmhärte,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie die Umsetzungskomponenten
- (A) eine zur oxidativen Trockung befähigte ungesättigte Fettsäure-
Komponente mit mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten
10 reaktiven Hydroxylgruppen,
- (B) eine Polyol-Komponente bestehend aus
- (i) einem hochmolekularen Polyol mit mindestens zwei
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen
und einer Molmasse von 500 bis 4000 Dalton,
- 15 (ii) einem niedermolekularen Polyol mit mindestens zwei
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen
und einer Molmasse von 50 bis 500 Dalton,
- (iii) einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren
Polyol mit mindestens zwei gegenüber Polyisocyanaten
20 reaktiven Hydroxylgruppen sowie mindestens einer
gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxylgruppe und
einer Molmasse von 100 bis 200 Dalton,
- (C) eine Polyisocyanat-Komponente,
- (D) gegebenenfalls eine Siccativ-Komponente,
- 25 (E) gegebenenfalls eine Lösemittel-Komponente bestehend aus
- (i) mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten
organischen Lösemittel und/oder
- (ii) einem gegenüber Polyisocyanaten inerten
Reaktivverdünner bestehend aus mindestens einer
30 gegenüber Polyisocyanaten inerten organischen

- 32 -

Verbindung mit einer oder mehreren radikalisch
polymerisierbaren Doppelbindungen,

- (F) eine Neutralisations-Komponente bestehend aus mindestens
einer anorganischen oder organischen Base,
- (G) eine Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus
mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehr gegenüber
Polyisocyanaten reaktiven Aminogruppen,

- 33 -

(iii) 0,5 bis 3,0 Gew.-% eines niedermolekularen und

- 34 -

(l) 0,05 bis 2 Gew.-% einer Initiator-Komponente bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikal-Initiator, sowie als Rest Wasser enthält.

- 5 3. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus ungesättigten
Fettsäuren und aliphatischen und/oder aromatischen Epoxidharzen
bzw. Polyepoxiden mit zwei oder drei gegenüber Fettsäuren reaktiven
10 Epoxidgruppen umfaßt.
4. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus maximal dreifach
ungesättigten Fettsäuren mit einer Iodzahl von 170 bis 190 g I₂·(100
g)⁻¹ sowie aliphatischen und/oder aromatischen Epoxidharzen bzw.
Polyepoxiden mit einer Epoxidzahl > 0,5 eq·(100 g)⁻¹ umfaßt.
- 20 5. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (A) eine Iodzahl im Bereich von 100 bis 150 g
I₂·(100 g)⁻¹, eine Hydroxylzahl von 120 bis 150 mg KOH·g⁻¹ sowie eine
25 Säurezahl von 1 bis 5 mg KOH·g⁻¹ besitzt.
6. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Komponente (A) ein Addukt aus Leinölfettsäure und
Bisphenol-A-diglycidether umfaßt.

- 35 -

7. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (B) (i) lineare difunktionelle Polyester-Polyole der
5 Molmasse 1000 bis 3000 Dalton umfaßt.
8. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 7,

12. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1

Fig. 11

17. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lösemittel-Komponente (E) (ii) Methylpolyethylenglykol-
methacrylate mit 2 bis 20 Ethylenglykoleinheiten umfaßt.
- 5
18. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Neutralisations-Komponente (F) Ammoniak, tertiäre Amine
und/oder Alkalihydroxide umfaßt.
- 10
19. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Neutralisations-Komponente (F) Triethylamin umfaßt.
- 15
20. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kettenverlängerungs-Komponente (G) ein difunktionelles
primäres Amin umfaßt.
- 20
21. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß das difunktionelle primäre Amin 1,2-Diaminoethan ist.
- 25
22. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1
bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) 20 bis 80 Gew.-% vorzugsweise ca. 50
Gew.-%, an Dispergiermedium enthält.
- 30

23. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Polymers bestehend aus den
Komponenten (A) bis (G) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50
Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Dispersion beträgt.
24. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Polymers bestehend aus den Komponenten (A) bis (G) 50 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 200 nm, beträgt.
25. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1

27. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (H) Kombinationen von 75 bis 85 Gew.-%
5 Methylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 bis 20 Gew.-% an weiteren Monomeren enthält.
28. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 27,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (H) eine Kombination aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat und 15 Gew.-% n-Butylacrylat oder eine Kombination aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% n-Butylacrylat und 10 Gew.-% Styrol enthält.
- 15 29. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (I) einen Radikal-Initiator mit einer oder mehreren
20 Azo- oder Peroxogruppen umfaßt.
30. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Komponente (I) einen Radikal-Initiator umfaßt, der bei einer Zerfallstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 120°C, vorzugsweise von 70 bis 90°C, eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist.
- 30

31. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (I) 2,2'-Azobisisobutyronitril umfaßt.

5

32. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Feststoffgehalt des Polyurethan-Hybrid-Polymers 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion beträgt.

10

33. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Verhältnis der anteiligen Feststoffgehalte aus Polyurethan-Harz und Polymer-Harz 20 bis 80 zu 80 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 zu 60 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt ca. 50 zu 50 Gew.-% beträgt.

15

20

34. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 33,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mittlere Partikelgröße der Mizellen des Polyurethan-Hybrid-Polymers 50 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 250 nm, beträgt.

25

35. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 34,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Polyurethan-Hybrid-Polymer eine mittlere Molmasse von 25 000 bis 250 000 Dalton aufweist.

30

36. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionsstufe (a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird, wobei
- 5 (a1) die Fettsäure-Komponente (A), die Polyol-Komponenten (B)(i), (B)(ii) und (B)(iii) mit einer Polyisocyanat-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart einer Siccativ-Komponente (D) sowie der Lösemittel-Komponente (E) und gegebenenfalls in
- 10 Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,
- (a2) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) mit dem Dispergiermedium und der Neutralisations-Komponente (F) vermischt wird und anschließend
- 15 (a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit der Kettenverlängerungs-Komponente (G) umgesetzt wird, und dann in der Reaktionsstufe (b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem
- (b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem
- 20 vorgefertigen Gemisch aus der Monomer-Komponente (H) und der Initiator-Komponente (I) versetzt wird und anschließend
- (b2) durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.
- 25
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionsstufe (a) zunächst eine Polyurethan-Basis-Dispersion hergestellt wird, wobei
- 30 (a1) 0,3 bis 12 Gew.-% der zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente (A), 0,5 bis 12 Gew.-%

- 42 -

5 der hochmolekularen Polyol-Komponente (B) (i), 0,5 bis 3,0 Gew.-% der niedermolekularen Polyol-Komponente (B)(ii) sowie 0,5 bis 3,0 Gew.-% des niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyols (B)(iii) mit 3,5 bis 16 Gew.-% der Polyisocyanat-Komponente (C) gegebenenfalls in Gegenwart von 0 bis 2 Gew.-% der Siccativ-Komponente (D) sowie von 0 bis 6 Gew.-% der Lösemittel-Komponente (E) und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umgesetzt werden,

10 (a2) das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe (a1) mit dem Dispergiermedium und 0,3 bis 2,5 Gew.-% der Neutralisations-Komponente (F) vermischt wird und anschließend

(a3) die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe (a2) mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% der Kettenverlängerungs-Komponente (G) umgesetzt wird

15 und dann in der Reaktionsstufe (b) eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion hergestellt wird, indem

(b1) die Polyurethan-Basis-Dispersion aus Stufe (a3) mit einem vorgefertigten Gemisch aus 5 bis 45 Gew.-% der Monomer-Komponente (H) und 0,01 bis 1,5 Gew.-% der Initiator-Komponente (I) versetzt wird und anschließend

20 (b2) durch den thermischen Zerfall der Komponente (I) eine radikalische Polymerisation der Komponente (H) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion durchgeführt wird.

25

38. Verfahren nach Anspruch 37,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Reaktionsstufe (a1) bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C durchgeführt wird.

30

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 38,
dadurch gekennzeichnet,
daß das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) und
(C) in Reaktionsstufe (a1) auf einen Wert von 1,2 bis 2,0
5 vorzugsweise 1,4 bis 1,8 eingestellt wird.
40. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 39,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Reaktionsstufe (a1) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-
10 % bezogen auf die Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) eines für
Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten geeigneten Katalysators
durchführt.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 40,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Siccativ-Komponente (D) erst in Reaktionsstufe (a2) im
Dispergiermedium vorgelegt wird.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß eine direkte Neutralisation der Komponente (B)(iii) erfolgt, wobei
die Neutralisation-Komponente (F) bereits nach Reaktionsstufe (a1) in
das Polyurethan-Prepolymer eingerührt wird.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß eine indirekte Neutralisation der Komponente (B)(iii) erfolgt, wobei
in Schritt (a2) ein die Neutralisations-Komponente (F) enthaltendes
Dispergiermedium verwendet wird.

44. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 43,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (a2) bei einer Temperatur von 30 bis 60°C,
vorzugsweise bei 40 bis 50°C, durchgeführt wird.

5

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 44,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (F) in einer solchen Menge zugegeben wird, daß
der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carboxylgruppen des
Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise
bei 90 bis 100 Equivalent-%, liegt.

10

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 45,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (a3) bei einer Temperatur von 20 bis 60°C,
insbesondere bei 30 bis 50°C, durchgeführt wird.

15

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 46,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) in der Reaktionsstufe (a3) gelöst im
Dispergiermedium zugesetzt wird.

20

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 47,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (G) in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß
der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanatgruppen
des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%,
vorzugsweise bei 60 bis 90 Equivalent-%, liegt.

25

30

49. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 48,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (b1) bei einer Temperatur von 15 bis 35°C,
vorzugsweise bei 20 bis 30°C, durchgeführt wird.
- 5
50. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 49,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (H) und (I)
auf Werte von 0,001 bis 0,05 mol-%, vorzugsweise auf 0,008 mol-
10 %, eingestellt wird.
51. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 50,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (b2) bei einer Temperatur durchgeführt wird,
15 die innerhalb eines Bereichs von $\pm 10^\circ\text{C}$ bezogen auf die Temperatur
liegt, bei der die Komponente (I) eine Halbwertszeit von 1 Stunde
aufweist.
52. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 51,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymerisation in der Reaktionsstufe (b2) ohne weitere
Emulgatoren durchgeführt wird.
53. Verfahren nach einem der Ansprüche 36 bis 52,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß die Reaktionsstufe (b2) bei einer Temperatur von $80 \pm 10^\circ\text{C}$ bei
Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril als Komponente (I)
durchgeführt wird.
- 30 54. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen nach einem
der Ansprüche 1 bis 35 als Bindemittel für ein- oder

- 46 -

zweikomponentige Lacke, Versiegelungen, Verklebungen und Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z.B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Metall und Kunststoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 99/10080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F283/00 C08G18/08 C08G18/36 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 841 357 A (BASF AG) 13 May 1998 (1998-05-13) page 3, line 12 -page 3, line 35 page 10, line 26 -page 10, line 47 claims 1,4,6,7	1-54
A	EP 0 444 454 A (HOECHST AG) 4 September 1991 (1991-09-04) page 3, line 12 -page 4, line 23 claims 1,12	1-54
A	EP 0 308 115 A (POLYVINYL CHEMIE HOLLAND) 22 March 1989 (1989-03-22) claims 1,3,5,7	1-54
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2000

Date of mailing of the international search report

30/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentsaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/10080

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 742 239 A (AIR PROD & CHEM) 13 November 1996 (1996-11-13) page 5, line 29 -page 5, line 34 claim 12</p>	1-54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 99/10080

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0841357 A	13-05-1998	DE 19645761 A JP 10158345 A	07-05-1998 16-06-1998
EP 0444454 A	04-09-1991	DE 4004651 A AT 114680 T CA 2035513 A CN 1054091 A, B DE 59103609 D ES 2064777 T JP 4214784 A MX 173714 B PT 96771 A US 5589535 A ZA 9101091 A	22-08-1991 15-12-1994 16-08-1991 28-08-1991 12-01-1995 01-02-1995 05-08-1992 23-03-1994 29-11-1991 31-12-1996 27-11-1991
EP 0308115 A	22-03-1989	BR 8804743 A DE 3876557 A ES 2053749 T JP 1104651 A JP 2726679 B MX 169506 B US 5137961 A	18-04-1989 21-01-1993 01-08-1994 21-04-1989 11-03-1998 08-07-1993 11-08-1992
EP 0742239 A	13-11-1996	US 5594065 A BR 9602158 A JP 9003400 A	14-01-1997 30-12-1997 07-01-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Abkürzungen

PCT/EP 99/10080

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F283/00 C08G18/08 C08G18/36 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 841 357 A (BASF AG) 13. Mai 1998 (1998-05-13) Seite 3, Zeile 12 -Seite 3, Zeile 35 Seite 10, Zeile 26 -Seite 10, Zeile 47 Ansprüche 1,4,6,7	1-54
A	EP 0 444 454 A (HOECHST AG) 4. September 1991 (1991-09-04) Seite 3, Zeile 12 -Seite 4, Zeile 23 Ansprüche 1,12	1-54
A	EP 0 308 115 A (POLYVINYL CHEMIE HOLLAND) 22. März 1989 (1989-03-22) Ansprüche 1,3,5,7	1-54
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

22. März 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenten 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 540-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10080

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 742 239 A (AIR PROD & CHEM) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 5, Zeile 29 -Seite 5, Zeile 34 Anspruch 12</p>	1-54

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 99/10080

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0841357 A	13-05-1998	DE 19645761 A JP 10158345 A	07-05-1998 16-06-1998
EP 0444454 A	04-09-1991	DE 4004651 A AT 114680 T CA 2035513 A CN 1054091 A,B DE 59103609 D ES 2064777 T JP 4214784 A MX 173714 B PT 96771 A US 5589535 A ZA 9101091 A	22-08-1991 15-12-1994 16-08-1991 28-08-1991 12-01-1995 01-02-1995 05-08-1992 23-03-1994 29-11-1991 31-12-1996 27-11-1991
EP 0308115 A	22-03-1989	BR 8804743 A DE 3876557 A ES 2053749 T JP 1104651 A JP 2726679 B MX 169506 B US 5137961 A	18-04-1989 21-01-1993 01-08-1994 21-04-1989 11-03-1998 08-07-1993 11-08-1992
EP 0742239 A	13-11-1996	US 5594065 A BR 9602158 A JP 9003400 A	14-01-1997 30-12-1997 07-01-1997